

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144706

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-312034

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.11.1997

(72)Inventor : KONO SHUNJI
KOJIMA SADAOKO
FUSAOKA YOSHINARI

(54) BATTERY ELECTRODE AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the capacity and safety of a battery by integrally providing a fine porous film having a specified bulk density on an electrode.

SOLUTION: A fine porous film is a film having a number of fine holes with a bulk density of 0.05 g/cc or more and is integrated on an electrode. The material of the fine porous film preferably has a glass transition point of 250° C or lower from the viewpoint of improvement in safety of the battery. As the material, for example, polysulfone is frequently used. The sectional hole diameter of the fine porous film is preferably 1 nm or more and 10 μm or less because an excessively large diameter makes it difficult to hold the film form, and an excessively small one hinders the permeation of ions or electrons. The thickness of the fine porous film is preferably 1 nm or more and 1 mm or less. An excessively large thickness hinders the permeation of ion or electron or reduces the electrode density per unit volume. An excessively small one causes an application unevenness, which has a possibility of damaging the effect of improvement in safety of the battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144706

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) IntCl.⁶
H 0 1 M 4/02

識別記号

F I
H 0 1 M 4/02B
D
Z
Z

10/40

10/40

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-312034

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 河野 俊司

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小嶋 定雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 房岡 良成

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 電池用電極およびそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量かつ安全性に優れた電池に使用される電池用電極及びそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 0.05 g/cm³ 以上の嵩密度を有する微多孔膜が電極上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.05 g/cm^3 以上の嵩密度を有する微多孔膜が電極上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極。

【請求項2】 該微多孔膜の厚みが 1 nm 以上 1 mm 以下であることを特徴とする請求項1記載の電池用電極。

【請求項3】 該微多孔膜表面にスキン層を有することを特徴とする請求項1または2に記載の電池用電極。

【請求項4】 該微多孔膜断面の孔径が 1 nm 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池用電極。

【請求項5】 該微多孔膜のガラス転移点が 250°C 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池用電極。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の電池用電極を用いたことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量かつ安全性に優れた電池に使用される電池用電極およびそれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。従来から使用されてきた二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池、またはニッケル-水素電池であるが、電池電圧が約 1.2 V と低く、エネルギー密度の向上に課題がある。そこで、負極にリチウム金属を用いたリチウムイオン二次電池が開発されたが、リチウムデンドライトの発生による安全上の問題が生じ、本格的な普及には至らなかった。その後、金属リチウム負極に変わり、デンドライトイオンの発生が少ないと言われる炭素層間化合物を負極として利用したリチウムイオン二次電池が開発され、現在、携帯機器用二次電池として飛躍的に普及している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、リチウムイオン二次電池はリチウム金属二次電池と比べて安全性が格段に向上したといえども、安全性の点でまだ技術が確立されているわけではなく、特に電池容量が増加した電池では安全性の確保が課題となっている。

【0004】 安全性の確保（特に釘刺し試験や圧壊試験などの破壊試験に合格）のために従来から適用されている対策は、(イ) 電極材や電解液などに工夫したもの、(ロ) 電池構成や安全装置などに工夫したものなどがある（例えば、特開平5-326017号公報、特開平6-203827号公報、特開平6-325751号公報、特開平6-333548号公報など）。(イ) としては、正極活物質に熱安定性が比較的高 LiMn_2O_4 を用い

2

たり、難燃性の電解液を用いたり、またシャットダウン効果を有するセパレーター等が試みられている。(ロ) としては、圧力破裂板、PTC素子、電流遮断弁などが試みられている。

【0005】 しかしながら、これらの対策だけでは、高エネルギー密度かつ高出力特性に優れた電池の安全性を確保することは困難であった。特に高容量が期待されるが安全性に問題があるといわれている LiNiO_2 系正極活物質を用いる場合には事実上無理であった。

【0006】 また、前記対策(ロ)に分類されるが、捲回電極体の最外周部および/または最内周部に正極等電位露呈金属部と負極露呈金属部が巻き電極体1周以上の長さにより対向させた構成の電池が提案されている（特開平8-153542号公報）。しかしながら、該公開特許公報には電池容量など具体的な安全性向上効果が明示されていない。

【0007】 本発明は、上記の従来技術の問題点を解消せんとするものであり、高容量かつ安全性に優れた電池に使用される電池用電極およびそれを用いた電池を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決するためするために下記の構成を有する。

【0009】 すなわち、 0.05 g/cm^3 以上の嵩密度を有する微多孔膜が電極上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の微多孔膜とは多数の微細な孔を有する膜を意味するものであり、 0.05 g/cm^3 以上の嵩密度を有しており、電極上に一体化されておれば特に限定されるものではない。

【0011】 微多孔膜の素材は特に限定されるものではないが、電池の安全性向上の点から、素材のガラス転移点が 250°C 以下であることが好ましい。さらに安全性を向上させる必要がある場合にはガラス転移点が 150°C 以下が好ましい。これは素材のガラス転移点が 250°C 以下であると、電池内部短絡発生時の発熱でシャットダウン効果を発現し、電池の安全性を向上させるためと考えられている。ここでガラス転移点とは「岩波書店 理化学辞典 第4版」に定義されているものがその例である。

【0012】 微多孔膜素材の例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンオキシドなどのホモポリマーあるいはコポリマーを単独であるいはブレンドしたもの等が挙げられる。ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、

3

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等が多く用いられる。

【0013】微多孔膜の嵩密度は 0.05 g/cm^3 以上であれば特に限定されるものではないが、より電池の安全性を高めたい場合には、 0.5 g/cm^3 以上にすることが好ましく、さらに安全性を高めたい場合には 0.8 g/cm^3 以上が好ましい。これは嵩密度が高くなると電池内部短絡発生時に微多孔膜のシャットダウン効果が高められるためと考えている。

【0014】微多孔膜の嵩密度は電極材上に塗布された微多孔膜の重量、膜厚、面積から求められるものである。

【0015】微多孔膜の表面孔径の断面形態は特に限定されるものではないが、イオンや電子等の透過を阻害させないために、均一で微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔を有する形態が好ましい。中でもイオンや電子などの透過速度を損なわず、かつ電池の安全性を高めることができる、片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔を有する形態がより好ましい。微多孔膜の断面孔径は特に限定されるものではないが、大きすぎると膜形態の保持が難しく、逆に小さすぎるとイオンや電子等の透過を阻害するため 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より形態保持性が必要な場合は 1 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0016】微多孔膜の表面孔径は特に限定されるものではないが、電池の安全性向上の点からは小さい方が、また、イオンや電子等の透過を阻害しないと言う点からは大きい方が好ましいため 1 nm 以上 1 mm 以下が好ましく、より安全性を向上したい時には 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに安全性を高める場合には 1 nm 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0017】微多孔膜の厚みは特に限定されるものではないが、厚すぎると電池化した際、イオンや電子の透過を阻害したり、単位体積当たりの電極密度を減少させたりする。逆に薄すぎると塗布ムラが発生し電池の安全性向上の効果を損なう可能性が有るため 1 nm 以上 1 mm 以下が好ましく、さらに阻害する可能性を低下させたいときは 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0018】また、微多孔膜は表面にスキン層を有していても構わない。ここで、スキン層とは表面が他の部分にくらべ極端に孔径が小さくなっている様な形態を意味するものである。スキン層の孔径は電池の安全性向上の点からは小さい方が、また、イオンや電子等の透過を阻害しないと言う点からは大きい方が好ましいため 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに安全性を向上したい時には 1 nm 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0019】微多孔膜の表面孔径、断面孔径、膜厚、形態などは電子顕微鏡による観察写真を解析して測定できる。断面形態は凍結断面法で切断して作成する。サンプル

4

ルに白金または白金-パラジウムまたは4酸化ルテニウム、好ましくは4酸化ルテニウムを薄くコーティングして $3\sim6\text{ kV}$ の加速電圧で高分解能電界放射型走査電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)で観察する。高分解能電界放射型走査電子顕微鏡は、日立製S-900型電子顕微鏡などが使用できる。孔径や厚みは得られた電子顕微鏡写真の観察倍率を元に決定する。なお、本発明において、表面孔径、断面孔径及び膜厚は平均値を意味するものである。

【0020】孔径の測定において、円形以外の孔については、同じ面積を有する円の径を代用して用いる。ここで、孔径とは等価円の直径を意味するものである。本発明で等価円とは、孔を閉じた曲線で囲んだときの該曲線で囲まれた面積と同じ面積の円を意味するものである。

【0021】また、断面孔径は、断面位置によって異なる場合がある。発明においては断面孔径の測定位置は、微多孔膜の表面から裏面(微多孔膜と下の層との界面)までの範囲であり、断面孔径はこの測定範囲内での平均値によって表されるものである。

【0022】また、膜厚のみに関しては通常の膜厚計で測定することができる。例えば、“ミットヨ社製デジタル膜厚計 型番ID-C112”や“ミットヨ社製アナログ膜厚計”を使用すれば、微多孔膜塗布前後の電極の厚みの差から微多孔膜の厚みを測定することができる。

【0023】微多孔膜中に吸熱材、難燃材、酸化防止剤、導電材などを単独または一緒に含んでいてもよい。吸熱材や、難燃時、酸化防止時は内部短絡が発生したときに発熱や反応の暴走を抑止する効果があり、導電材は短絡が局所的に発生するのを防止する効果がある。いずれも電池の安全性をさらに向上させるためのものである。

【0024】本発明の電極とは特に限定されるものではなく、1次電池、二次電池などいずれの電池の電極の使用が可能である。しかし、電池としての危険性が高い、リチウムイオン二次電池やその他の高容量電池の電極を使用すると、微多孔膜の電池安全性向上効果がより顕著に現れる。

【0025】本発明における正極の形態および材料は特に限定されるものではない。例えばリチウムイオン二次電池用の電極であれば、金属集電体上に正極活物質を塗布した形態のものを使用することが可能である。金属集電体材料としてはアルミ、ニッケル、ステンレス、チタンなどが、また、その形態は箔状、繊維状、メッシュ状などが挙げられるが特にこれらに限定されるものではない。また、正極活物質は特に限定されるものではないが、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボン、金属酸化物などの無機化合物、有機高分子化合物などが挙げられる。また、これらは混合して用いても良い。これらの中でリチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池では、コバルト、マンガン、ニッケル、モリブデン、バ

5

ナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。また、本発明における正極には集電効果を高めるためにアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックを導電剤として添加することも可能である。さらに導電性を向上させるときには炭素粉末や金属粉末を添加することもできる。

【0026】本発明における負極の形態および材料は特に限定されるものではない。例えばリチウムイオン二次電池用の電極であれば、金属集電体上に負極活物質を塗布した形態のものを使用することが可能である。金属集電体材料としては銅、ステンレスなどが、また、その形態は箔状、繊維状、メッシュ状などが挙げられるが特にこれらに限定されるものではない。負極活物質は特に限定されるものではないが、その例として、炭素体や周期律表IV-Bおよび/V-B族半金属（Ge、Sn、Pb、Sb、Bi）またはIn、Zn、Mgから選ばれた金属酸化物やポリアセンなどの化合物が挙げられる。ここで、炭素体とは特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものや黒鉛などが用いられる。炭素体の形態としては粉末状または繊維状の炭素体を粉末化したものが好ましく用いられる。また、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池に用いる炭素体としては、PAN系炭素体、ピッチ系炭素体、気相成長炭素体が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素体が好ましく用いられる。サイクル特性と容量性能のバランスを考えた場合、黒鉛粉末と炭素繊維、非晶性炭素粉末と炭素繊維を混合した系が好ましい場合もある。また、本発明に用いられる負極には、集電効果を高めるためにアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックを導電剤として添加することも可能である。さらに導電性を向上させるときには炭素粉末や金属粉末を添加することもできる。

【0027】本発明に用いられる電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。例えばアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブチrolラクトン（BL）、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトニトリル（AN）、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチレンカーボネート（DEC）、ジメチルイミダゾリジノン等や、これらの誘導体や2種以上の混合物などが好ましく用いられる。

6

【0028】電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。微多孔膜は、安全性を向上させるという観点からは正極、負極のいずれの極であってもよく、また、正極、負極の片面または両面のいずれであってもよい。負極にのみ塗布することは好ましい態様である。

【0029】微多孔膜の製膜方法は特に限定されるものではないが、(1) ポリマー溶液を極材上に塗布し、貧溶媒中に浸漬し湿式凝固させる。(2) 発泡剤を含んだポリマーの膜を加熱する。(3) 溶媒に可溶性物質を含有する膜を該溶媒に浸漬し、可溶性物質を溶出させる。等が挙げられる。ここでは(1)を例に挙げ説明するが、特にこれに限定されるものではない。

【0030】まず、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のジメチルアセトアミド溶液を作成する。溶液の濃度は製膜性の点から5～50wt%が好ましい。また、嵩密度を任意に制御するため、溶液中に添加剤を添加してもよい。添加剤にはポリマーの貧溶媒、塩、界面活性剤等が好ましく用いられる。次いで該溶液を電極上に一定速度で塗布する。塗布速度は塗液の粘度、微多孔膜の厚みなどに合わせて設定する。塗布後室温で乾燥し、該電極をメタノールに浸漬する。室温での乾燥時間は通常0～30分間であるが、目的とする微多孔膜の形態、ポリマーの種類、溶液の溶媒の種類、生産性等により適宜設定する。浸漬する溶媒、時間、溶媒温度は微多孔膜の形態に与える影響が大きいため、適宜設定するものである。溶媒としては安価な水やメタノール使用することが好ましい。なお、これらは混合して使用してもよい。浸漬後、該電極を乾燥し、必要に応じてプレス加工する。乾燥温度は微多孔膜形態の変化を低減するため、微多孔膜素材の軟化点より低いことが好ましい。

【0031】本発明の電池用電極を公知の電池安全性向上技術と合わせて使用しても構わず、場合によっては相乗効果でさらに電池の安全性が向上する場合がある。公知の電池安全性向上技術の例として、(a) セパレーターの使用、(b) 捲回電極体の最外周部および/または最内周部に正極等電位露呈金属部と負極露呈金属部を巻き電極体1周以上の長さにより対向させた構成の導入などが挙げられる。

【0032】本発明の電池用電極は各種電池に適用が可能であり、一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではないが、安全性に問題がある可能性が高い高性能な電池、なかでも非水電解液系二次電池であるリチウム金属二次電池、さらにはリチウムイオン二次電池に好ましく用いられる。電池形態も各型、円筒型、カード型、コイン型等、特に制限はない。

7

【0033】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0034】実施例1

(1) 正極の作製

水酸化リチウム ($\text{Li}(\text{OH})$)、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、水酸化ストロンチウム・8水塩 ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) を酸化物換算で $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ となるように秤量し、 650°C で16時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、再び自動乳鉢で30分間粉碎し、二次粒子の凝集を解砕した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、 750°C で8時間保持して本焼成し、室温まで冷却した後、再度自動乳鉢で粉碎して正極活物質粉末とした。

【0035】この正極活物質を91重量%、PVDF (呉羽化学(株)製 KFポリマー#1100) を6重量%、アセチレンブラック (“デンカブラック”、電気化学(株)製) を3重量%秤量し、同量のNMPを加え、混練してペーストにした。

【0036】このペーストを、厚さ $16\mu\text{m}$ のアルミ箔上の片面に、単位面積当たりの正極活物質重量が $200\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 100°C で15分乾燥後、もう一方の面にも塗布し、 100°C で30分乾燥し、さらに 180°C で15分乾燥し LiCoO_2 使用シート状電極を作製した。このシート状電極を、線圧約 $100\text{kg}/\text{cm}$ でローラープレスしてアルミ集電体に圧着した後、スリットし、総厚み $190\mu\text{m}$ の正極を得た。

【0037】(2) 負極の作製

負極活物質として短繊維状炭素繊維 (“トレカ” ミルドファイバー: MLD-30、東レ(株)製) を窒素雰囲気下で4時間、 1150°C で熱処理したものをこれを85重量%、PVDF (前述) を10重量%、アセチレンブラック (前述) を5重量%、各々量りとり、約1.4倍のNMPを加え、混練してペーストにした。このペーストを、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔上の片面に、塗布し、 100°C で15分乾燥後、もう一方の面には若干目付量 (単位面積当たりの活物質重量) を減少して塗布し、 100°C で30分乾燥し、さらに 200°C で15分、窒素気流中で乾燥し短繊維状炭素繊維使用シート状電極を作製した。このシート状電極を線圧約 $100\text{kg}/\text{cm}$ でローラープレスして銅箔集電体に圧着した後、スリットし、厚み $200\mu\text{m}$ の電池用電極を得た。

【0038】(3) 微多孔膜の作製

ポリフッ化ビニリデン (PVdF、呉羽化学(株)製”KFポリマー #1300”、ガラス転移点: -40°C) 15重量% を 100°C に加熱したジメチルアセアミド (DMAc) に添加し、1時間攪拌、溶解し、塗液を50

8

作成する。(2) で作製したリチウムイオン二次電池用負極上に作成した塗液を適量のせ、ドクターナイフを用い $30\text{cm}/\text{min}$ の速度で塗布する。この時、クリアランスは、微多孔膜の塗布量が $10\text{g}/\text{cm}^2$ となるように調整する。1分間室温で乾燥した後、3槽からなるメタノール槽に各槽5分ずつ浸漬し、 60°C で15分乾燥する。この時の微多孔膜の厚みをUHR-FE-SEMで確認したところ $30\mu\text{m}$ であった。これらの操作を裏面にも行い、両面に微多孔膜の塗布を行う。その後、プレスで、微多孔膜の嵩密度が片面で $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ になるように膜厚を調整した。この時の微多孔膜の形態をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $10\mu\text{m}$ 、表面孔径は $10\mu\text{m}$ 、断面孔径は $0.6\mu\text{m}$ であった。

【0039】(4) 電解液

PCとDMCとの等容量混合溶媒中、 LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものを作製した。

【0040】(5) 電池の作製

(1) で作製した正極、(3) で作製した微多孔膜を設けた負極、(4) で作製した電解液などを使用し、 18650 サイズの円筒型非水電解液系二次電池を組み立てた。

【0041】(6) 電池の評価

作成した電池の容量は、充電終止電圧 4.2V 、充電電流 1A の条件で3時間定電流/定電圧充電を行った後、放電終止電圧 2.75V 、放電電流 0.2A の条件で定電流放電して求めた。安全性試験には釘刺し試験を用い、 10 本の釘に対し試験を行いそのときの破裂確率を表した。なお、釘刺し試験とは直径 3mm の釘で満充電状態の電池中央部を貫通する (内部短絡させる) 試験である。電池容量及び釘刺し試験の結果を表1に示す。なお、電池容量は重量エネルギー密度で表すこととする。

【0042】実施例2

塗液の塗布量を $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ にし、乾燥後のプレスを行わない以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態 (片面) をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $10\mu\text{m}$ 、表面孔径は $40\mu\text{m}$ 、断面孔径は $5\mu\text{m}$ であった。また、嵩密度は $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ であった。なお、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0043】実施例3

プレス後の嵩密度が $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ になるようにプレス圧を調整した以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態 (片面) をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $20\mu\text{m}$ 、表面孔径は $40\mu\text{m}$ 、断面孔径は $7\mu\text{m}$ であった。また、嵩密度は $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。な

お、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0044】実施例4

微多孔膜の塗布量を 40 g/cm^2 にし、プレスを行わない以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態（片面）をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $120\text{ }\mu\text{m}$ 、表面孔径は $40\text{ }\mu\text{m}$ 、断面孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ であつた。また、嵩密度は 0.3 g/cm^3 であった。なお、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0045】実施例5

3槽あるメタノールの最初の1槽目を水に代える以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態（片面）をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、表面孔径は $20.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、表面に厚み $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のスキン層を有する形態であった。また、嵩密度は 1.0 g/cm^3 であった。なお、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0046】実施例6

水を2重量%添加し室温で溶解した塗液を使用し、プレ

表1

	微多孔膜				電池評価結果	
	嵩密度 (g/cm^3)	孔径 (μm)	断面孔径 (μm)	膜厚 (μm)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	破断確率 (%)
比較例1	—	—	—	—	149	10/10
実施例1	1	10	0.6	10	148	0/10
実施例2	0.05	40	5	10	149	7/10
実施例3	0.5	40	7	20	144	1/10
実施例4	0.3	40	10	120	10	1/10
実施例5	1	0.5	—	10	149	0/10
実施例6	1	0.4	0.3	10	147	0/10
実施例7	0.5	30	5	20	144	3/10

スを行わない以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態（片面）をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、表面孔径は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、断面孔径は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、嵩密度は 1.0 g/cm^3 であった。なお、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0047】実施例7

ポリマーをPVdFからポリスルホン（日産化学（株）、P-3500、ガラス転移温度： 190°C ）にかえ、プレスを行わない以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この時の微多孔膜の形態（片面）をUHR-FE-SEMで確認すると膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ 、表面孔径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 、断面孔径は $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、嵩密度は 0.5 g/cm^3 であった。なお、嵩密度は微多孔膜の単位面積あたりの塗布重量と膜厚から求めた。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0048】比較例1

微多孔膜を設けない以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用電極を作成した。この電極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、電池容量の測定および釘刺し試験を行った。評価結果を表1に示す。

【表1】

【0049】

【発明の効果】本発明により、高容量かつ安全性に優れ 50

た電池に使用される電池用電極およびそれを用いた電池を提供することができる。